

# INTERCAMBIO DECILAMONIO-PLAGUICIDA (CLORDIMEFORM) EN MINERALES DE LA ARCILLA.

E. MORILLO

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. C.S.I.C. Apartado 1052 41080-Sevilla.

## INTRODUCCION

La interacción entre compuestos orgánicos y minerales de la arcilla depende, en gran medida, de las características de los cationes presentes en el espacio interlaminar de dichos minerales. En el sistema suelo los minerales de la arcilla pueden presentarse interaccionados con compuestos orgánicos presentes en el mismo, y que pueden provenir tanto de la propia materia orgánica del suelo, como de sustancias que se le aporten para su tratamiento (abonos, plaguicidas, etc.).

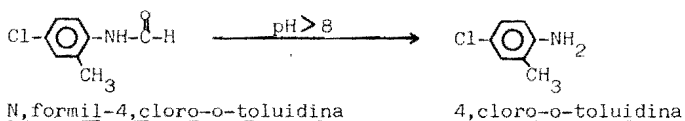
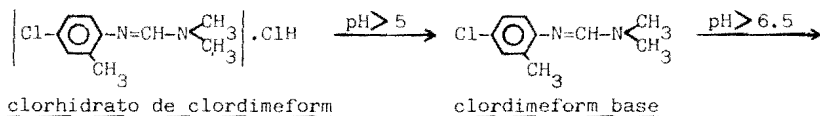
El estudio de la interacción entre complejos arcilla-compuesto orgánico con cationes asimismo orgánicos no ha sido muy estudiada (Maqueda y col., 1986; Morillo y Pérez Rodríguez, 1986), a pesar de ser de gran importancia práctica, sobre todo en el campo de la agricultura, ya que se podría predecir el comportamiento de un determinado plaguicida ante un complejo organo-mineral, así como el proceso inverso, o sea, el comportamiento de un compuesto orgánico en su interacción con un complejo arcilla-plaguicida.

En el presente trabajo se pretende estudiar la interacción del plaguicida clordimeform con complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio, así como la interacción de soluciones de catión decilamonio con vermiculita y montmorillonita saturadas con clordimeform.

## MATERIALES Y METODOS

La vermiculita empleada procede del yacimiento de Santa Olalla (Huelva) y fue previamente saturada en sodio. La montmorillonita usada es de Wyoming en forma sódica.

El plaguicida empleado en el presente trabajo es el clordimeform (clorhidrato de N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetil-metanoimidamida). Este plaguicida es soluble en agua al 50% y se ioniza completamente obteniéndose el catión clordimeform y el anión cloruro. El clordimeform es muy estable en solución acuosa hasta pH=6.5, por encima del cual se hidroliza según las siguientes etapas:



Los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio han sido preparados siguiendo el método propuesto por Lagaly y Weiss

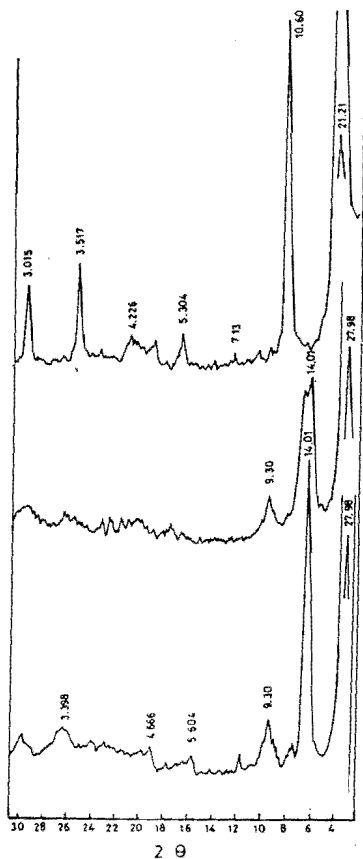


Fig. 1.- Diagramas de difracción de rayos X: a) vermiculita-decila-monio; b) Vermiculita-decila-monio tratada con solución acuosa de clordimeform durante una semana; c) Idem, durante siete semanas.

siete semanas se muestran en la figura 1.

El complejo vermiculita-decila-monio muestra un espaciado basal de 21.21 Å que, de acuerdo con Johns y Sen Gupta (1967) corresponde a la fase totalmente colapsada. El espaciado basal de este complejo aumenta hasta 27.98 Å después de una semana de tratamiento con solución acuosa de clordimeform, aunque los órdenes superiores de esta difracción no están perfectamente definidos (fig. 1b). Después de dos semanas de tratamiento, el espaciado basal de 27.98 Å y el resto de las reflexiones basales aparecen claramente definidas, y permanecen sin cambiar hasta el final del tratamiento (fig. 1c).

La expansión del espacio interlaminar de la vermiculita que se ha producido no se debe a un proceso de cambio catiónico entre el clordimeform y los cationes decila-monio, para dar lugar al complejo vermiculita-

(1969). Los complejos vermiculita-clordimeform y montmorillonita-clordimeform fueron preparados mediante tratamiento de dichos minerales con solución acuosa de clordimeform de 50 mmoles/l.

a Los complejos vermiculita-decila-monio y montmorillonita-decila-monio se trataron con soluciones de clordimeform de 50 mmoles/l. Los complejos vermiculita-clordimeform y montmorillonita-clordimeform se trataron con soluciones de cloruro de decila-monio 0.1N a pH 7, calentándose a 60°C y agitándose frecuentemente. Las soluciones de clordimeform y cloruro de decila-monio se cambiaban periódicamente, y se retiraba una parte de la arcilla de la mezcla de reacción, se lavaba varias veces con agua destilada y se analizaba por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos. Los diagramas de difracción de rayos X se realizaron sobre agregados orientados. Los espaciados interlaminares se determinaron usando varios órdenes de las reflexiones (001). Los espectros de infrarrojos de las muestras se realizaron sobre pastillas de Brk. La zona barrida fue de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Tratamiento de los complejos vermiculita-decila-monio y montmorillonita-decila-monio con solución acuosa de clordimeform.

Los diagramas de difracción de rayos X del complejo vermiculita-decila-monio, y de éste tratado con solución acuosa de clordimeform durante una y

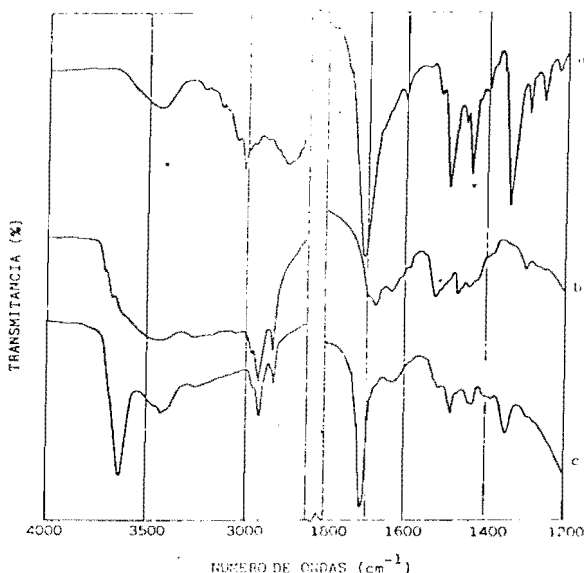


Fig. 2.- Espectros de infrarrojos: a) Clordimeform; b) Vermiculita-decilamonio tratada con solución acuosa de clordimeform; c) Montmorillonita-decilamonio tratada con solución acuosa de clordimeform.

clordimeform, pues éste presentaría un espaciado basal de 14.6 Å (Morrillo y col., 1983). El alto valor que presenta el espaciado basal final parece sugerir que los cationes decilamonio permanecen en el espacio interlamilar junto con otras especies orgánicas que provocan un cambio en la disposición de dichos cationes decilamonio.

El estudio por espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre las especies presentes en el espacio interlamilar de la vermiculita. El espectro correspondiente al complejo obtenido tras el tratamiento de la muestra vermiculita-decilamonio con solución acuosa de clordimeform se muestra en la fig. 2b. Se observa que no aparecen bandas de absorción correspondientes al clordimeform (fig. 2a), pero sí las pertenecientes a las vibraciones de los cationes decilamonio (grupo  $-\text{CH}_3$ , 2.950 y 1.450  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo  $-\text{CH}_2$ , 2.920, 2.850 y 1.460  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo  $-\text{NH}_3^+$ , 3.100, 1.625, 1.570 y 1.500  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparecen nuevas bandas de absorción a 1.675, 1.523 y 1.300  $\text{cm}^{-1}$  que no corresponden a los cationes clordimeform, sino a las de un producto de su hidrólisis que se produce cuando el pH que se alcanza es superior a 6.5. Las tres bandas anteriores deben corresponder a las bandas I, II y III de la amida secundaria N,formil-4-cloro-ortotoluidina, descrita en el apartado de materiales y métodos.

La amida secundaria debe encontrarse en el espacio interlamilar como molécula neutra junto a los cationes decilamonio, lo que da lugar a que el espaciado basal que presenta el complejo final (27.98 Å) sea superior al del complejo vermiculita-decilamonio de partida (21.21 Å).

En los diagramas de difracción de rayos X del complejo montmorillonita-decilamonio sin tratar y tratado con solución acuosa de clordimeform no se observa una variación significativa del espaciado basal  $d_{001}$ . Sin embargo, sí se observan cambios en los espectros de infrarrojos re-

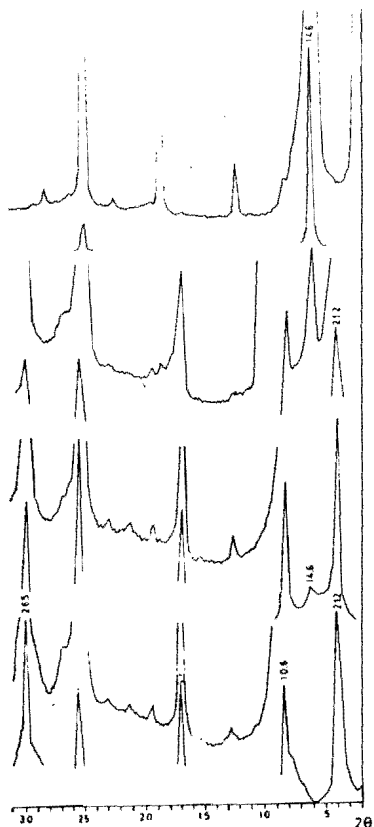


Fig. 3.- Diagramas de difracción de rayos X: a) Vermiculita-clordimeform; b) Vermiculita-clordimeform tratado con solución de cloruro de decilamonio durante un día; c) Idem, durante dos días; d) Idem, durante diez días.

lámina del mineral, mientras que en la vermiculita se sitúan con una cierta inclinación en el espacio interlaminar, de forma que la carga positiva del grupo  $-\text{NH}_3^+$  interacciona con la carga negativa de la superficie del mineral más fuertemente que en el caso de la montmorillonita. Además, las cargas en la vermiculita se encuentran en la capa tetraédrica de la lámina, o sea, en contacto directo con las cargas positivas de los cationes decilamonio, lo que produce una mayor atracción que en el caso de la montmorillonita, donde la carga laminar se localiza, en gran parte, en la capa de octaedros y por tanto más alejada del espacio interlaminar. La interacción más intensa en la vermiculita produce una mayor dificultad al desplazamiento de los cationes decilamonio, permaneciendo así en el espacio interlaminar, y provocando un pH superior al de la solución de tratamiento, lo que facilita la descomposición del clordimeform para dar la amida secundaria. En la montmorillonita el desplazamiento de los cationes interlaminares está menos impedido, y la entrada

lativos a este tratamiento (fig. 2c). Se aprecia claramente que aparecen las bandas pertenecientes al clordimeform (cuyo espectro se da en la fig. 2a), el cual se encuentra en el espacio interlaminar. Las bandas del clordimeform que se observan son:  $1.710 \text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$ ;  $1.440 \text{ cm}^{-1}$ , vibración de deformación del enlace  $\text{C}-\text{N}$  del nitrógeno de tipo amínico. Además de las bandas del clordimeform se observan también las correspondientes a los iones decilamonio, pero en este caso parte de los mismos han debido ser sustituidos, mediante un mecanismo de cambio catiónico por los iones clordimeform que han entrado al espacio interlaminar, ya que el espaciado basal inicial del complejo montmorillonita-decilamonio ( $13.5 \text{ \AA}$ ) no aumenta tras el tratamiento con clordimeform en solución acuosa, lo que se debe a que las dimensiones del ión decilamonio y del clordimeform son bastante parecidas, por lo cual, la entrada de clordimeform y la salida del decilamonio no modifica apenas la distancia interlaminar.

Según que el tratamiento con solución acuosa de clordimeform se realice sobre el complejo vermiculita-decilamonio, se obtiene la formación de dos complejos totalmente distintos, lo que indica como influye en el proceso la propia naturaleza de los minerales. Al tener la montmorillonita una carga laminar más baja que la vermiculita, los cationes decilamonio se disponen paralelos a la

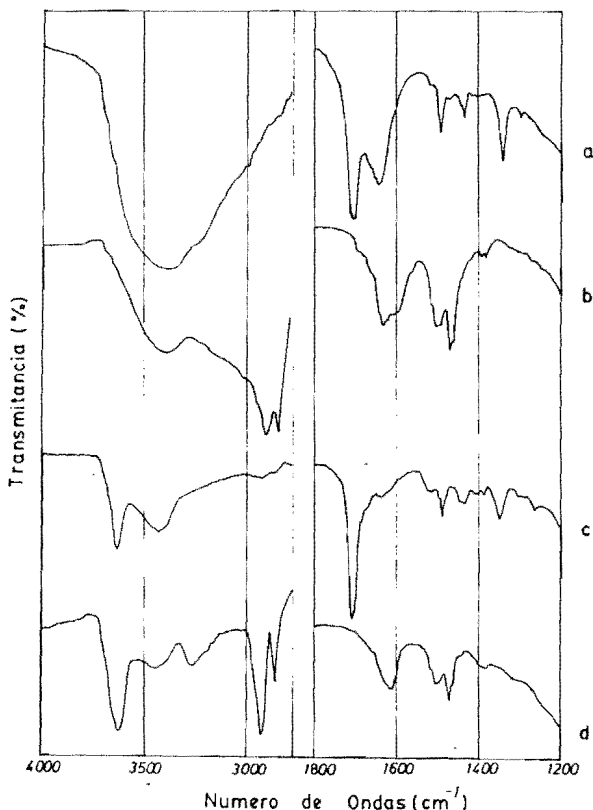


Fig. 4.- Espectros de infrarrojos: a) Vermiculita-clordimeform; b) Idem, tratado con cloruro de decilamonio durante diez días; c) Montmorillonita-clordimeform; d) Idem, tratado con cloruro de decilamonio durante un día.

de los cationes clordimeform en el espacio interlamilar desplaza a los cationes decilamonio.

Tratamiento de los complejos vermiculita-clordimeform y montmorillonita-clordimeform con solución de cloruro de decilamonio a pH 7.

Los diagramas de difracción de rayos X del complejo vermiculita-clordimeform y de éste tras uno, dos y diez días de tratamiento con la solución de cloruro de decilamonio a pH 7 se muestran en la figura 3.

El complejo vermiculita-clordimeform muestra un espaciado basal de 14.6 Å (fig. 3a), el cual persiste después de un día de tratamiento con cloruro de decilamonio, aunque junto a él aparece otra nueva difracción a 21.2 Å (fig. 3b), que pertenece al complejo vermiculita-decilamonio.

Después del tratamiento del complejo inicial durante dos días (fig. 3c) el diagrama muestra una disminución de la difracción de 14.6 Å (complejo vermiculita-clordimeform), con respecto a la de 21.2 Å y sus órdenes superiores (complejo vermiculita-decilamonio). Después de

diez días de tratamiento, el clordimeform ha sido desplazado del espacio interlaminar de la vermiculita en su totalidad, obteniéndose un diagrama de difracción de rayos X que se corresponde con el del complejo vermiculita-decilamonio (fig. 3d).

Los espectros de IR del complejo vermiculita-clordimeform y de éste tratado con solución de cloruro de decilamonio durante diez días se muestran en la fig. 4a y 4b, observándose grandes diferencias entre ellos. Todas las bandas correspondientes al clordimeform que se observan en el espectro del complejo vermiculita-clordimeform (fig. 4a) han desaparecido tras el tratamiento, y solamente se observan las correspondientes a los cationes decilamonio, los cuales se han situado en el espacio interlaminar desplazando al plaguicida clordimeform completamente.

El estudio por difracción de rayos X del complejo montmorillonita-clordimeform tratado y sin tratar con la solución de cloruro de decilamonio a pH 7 no muestra diferencias apreciables, ya que, como se indicó anteriormente, los complejos montmorillonita-clordimeform y montmorillonita-decilamonio tienen un espaciado  $d_{001}$  muy parecido. El estudio por espectroscopía infrarroja de los complejos inicial y final de este tratamiento se muestra en la fig. 4c (complejo inicial montmorillonita-clordimeform) y 4d (complejo inicial tras 24 horas de tratamiento con la solución de cloruro de decilamonio a pH 7).

El estudio de estos espectros indica que la montmorillonita pasa de estar saturada con cationes clordimeform (fig. 4c), a estarlo completamente en cationes decilamonio, con tan sólo 24 horas de tratamiento con cloruro de decilamonio, tal como se observa por la desaparición total de bandas de absorción del clordimeform en el espectro del complejo final obtenido (fig. 4d) y la presencia tan sólo de las bandas relativas al alquilamonio. El desplazamiento del clordimeform interlaminar ha sido mucho más rápido en la montmorillonita (24 horas) que en la vermiculita (10 días) y la explicación hay que buscarla de nuevo en la propia naturaleza de los minerales, ya que al tener la montmorillonita menor carga laminar y estar situada ésta en la capa de octaedros, es decir, más alejada del espacio interlaminar, facilita que el intercambio tenga lugar con mayor rapidez, puesto que la interacción de los cationes interlaminares con las láminas del silicato es menor que en la vermiculita.

Es de destacar que tanto en el caso de montmorillonita como en el de vermiculita hay una mayor preferencia de los minerales a estar saturados por cationes decilamonio en lugar de clordimeform, pues el intercambio del plaguicida interlaminar por alquilamonios es muy rápido y además es total. Este comportamiento contrasta con el relativo al intercambio inverso, o sea, el desplazamiento de decilamonio interlaminar por clordimeform, pues en estos casos dicho desplazamiento o bien era sólo parcial (en el complejo montmorillonita-decilamonio), o no se desplazaba en absoluto (complejo vermiculita-decilamonio), indicando una gran afinidad de los cationes decilamonio por los minerales de la arcilla.

#### BIBLIOGRAFIA

- Johns, W.D. y Sen Gupta, P.K. 1967. Vermiculite-alkylammonium complexes. *Am. Miner.* 52, 1.706-1.724.
- Lagaly, G. y Weiss, A. 1969. Determination of layer charge in mica-type layer silicates. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 1969.* Israel Universities Press. Jerusalén. Vol. I. 234-277.
- Maqueda, C.; Pérez Rodríguez, J.L. y Morillo, E. 1986. Interacción de paracuat con complejos organo-minerales presentes en los suelos. *Proc. 2º Simp. Nac. Agroquímicos.* Sevilla, 1986.
- Morillo, E. y Pérez Rodríguez, J.L. 1986. Intercambio decilamonio-amino-triazol en vermiculita y montmorillonita. *Bol. Soc. Esp. Min.* 9, 145-153.
- Morillo, E.; Pérez Rodríguez, J.L. y Hermosín, M.C. 1983. Estudio del complejo interlaminar vermiculita-clordimeform. *Bol. Soc. Esp. Min.* 7, 25-30.